

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑰ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭61-225319

⑥Int.Cl.
D 01 F 9/12

識別記号 厅内整理番号
6791-4L

⑧公開 昭和61年(1986)10月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑨発明の名称 炭素質繊維

⑩特 願 昭60-58810
 ⑪出 願 昭60(1985)3月23日

⑫発明者 小松 行成 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑬発明者 中村 克之 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内
 ⑭出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 ⑮代理人 弁理士 川北 武長

明細書

1. 発明の名称

炭素質繊維

2. 特許請求の範囲

- (1) 繊維の直径が0.05~4μ、繊維の長さ/繊維径が100以上、捲縮数が1以上、捲縮度が0.5~50%であることを特徴とする炭素質繊維。
- (2) 黒鉛または黒鉛に容易に転化する炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された特許請求の範囲第1項記載の炭素質繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は炭素質繊維に関し、さらに詳しくは気相法による細径の炭素質繊維に関する。

(従来の技術)

炭素質繊維は、その優れた機械的物性から各種複合材料として近年急速に伸びつつある材料である。従来の炭素繊維は有機繊維を炭化する等の方法により製造されていたが、最近、本発明のごとき炭化水素の熱分解および触媒反応によって炭素

質繊維を生成させる気相法による炭素繊維の製造も試みられている。気相法で得られた炭素繊維は従来のものに比較して優れた結晶性、配向性および高強度を有し、また該繊維から得られた不織布は電気伝導性を有しているので、電池の電極材、面状発熱体等に、またその耐熱、耐薬品性を利用してフィルターや触媒担持体等に、また各種の複合材料、その他の用途への展開が期待されている。

従来の繊維強化複合材料に用いて、強化繊維としては一般に径が細い方が同量の強化繊維を入れた場合に母材樹脂との接触面積が大きくなるために補強効果が優れることが知られている。特に炭素繊維は母材樹脂とのぬれ性が良くないために、できるだけ径の細いものが望まれている。

しかしながら、従来のアクリル繊維を焼成したり、またはピッチを不融化して得た炭素繊維は、前駆体繊維等の紡糸が難しいために、せいぜい6~10μ径程度の直径のものしか得られていない。

一方、特開昭58-180615号公報には、高融点金属、例えば950~1300℃において

気化しない金属またはその酸化物、窒素物、塩類等の超微粉末を炭化水素の熱分解帯域に浮遊するように存在させることにより、炭素繊維を成長せしめることが示されているが、この方法では、前記超微粉末が付着すればそこから枝状に炭素繊維が成長するので、枝分かれ部分の多い炭素繊維しか得られなかった。

このようなことから補強効果を充分に発揮するように、繊維径が細く、均一で、かつ分枝の少ない炭素質繊維は今までに得られなかった。さらに、導電材として黒鉛化性の良い補強用短繊維であって、補強するに充分な繊維長／繊維径を有するものではなく、当該短繊維はこのような用途分野で強く望まれていた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明の目的は、繊維の直径が極めて細く、均一で、補強するに充分な繊維長／繊維径を有し、かつ集合体または樹脂組成物としたときに絡合程度が大きく、電気伝導性が大幅に向上する炭素質繊維を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の炭素質繊維は、繊維の直径が0.05～4μ、好ましくは0.1～3μm、最も好ましくは0.2～2μm、繊維の長さ／繊維径が100以上、捲縮数が1以上、捲縮度が0.5～50%、好ましくは5～50%である炭素質繊維である。

本発明における捲縮数は、繊維長20μm中の屈曲の山と谷の総数をいい、また捲縮度は、繊維の2点間a、bを直線距離で40μmとり、その間の実際の繊維長a-bをブランニメータで測定し、次式によって計算したものである(ランダムに5回測定の平均値)。

$$\frac{a-b-40}{a-b} \times 100 = \text{捲縮度} (\%)$$

本発明において、上記捲縮数が1未満、および捲縮度が0.5%に達しないと、集合体または樹脂組成物として用いた場合に繊維間の交絡が少くなり、充分な電気伝導性が得られにくくなる。

また本発明の炭素質繊維は、走査型および透過型の電子顕微鏡で観察したところ、炭素の層が織

維の長手軸方向に平行に年輪状に配列していることが認められた。

本発明の炭素質繊維は、上述のように非常に細く、太さが例えば±10%以内と均一で、実質的に枝分かれがなく、典型的にはその両端が半球状を呈し、ほとんど中実の断面を有し、上述のような捲縮を有する。

本発明の炭素質繊維は、均一な細径を有し、かつ繊維長が長く、捲縮を有するので、後述するように、柔軟性のある繊維集合体として得られ、そのまま、または適当な形状および密度に成型加工して用いることができる。また本発明の炭素質繊維は、分枝がほとんどないので、乾式または湿式ではなくして再集成することができ、混合性も良好である。さらに2000℃以上の熱処理により容易に黒鉛化することができるので、補強材等の他に特に導電性材料として適している。さらに繊維内の中空部がほとんどなく、実質上中実の断面を有するので、例えばメタル等の補強用として用いる場合、中空部に吸収されたガスが放出され、欠

陥を生じる等の弊害がない。

本発明の炭素質繊維は、炭化水素および特定の有機金属化合物またはこれらと搬送媒体(キャリアガス)を反応域に導入し、炭化水素を熱分解、触媒反応せしめることによって製造される。

本発明に用いる炭化水素は、特に制限されるものではなく、アントラゼン、ナフタレン等を含む室温で固体状の炭化水素、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、イソオクタン等を含む室温で液体状の炭化水素、またはメタン、プロパン、エチレン、アセチレン等を含む气体状の炭化水素のいずれでもよい。さらに、これらを混合しても良い。

本発明に用いる有機金属化合物としては、周期律表の第IVa族、第Va族、第VIA族、第VIIA族、第VII族に属する金属、例えばTi、Zr、V、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、などの化合物、特にシクロベンタジエニル系金属化合物、カルボニル系金属化合物、ベンゼン-金属化合物、アルキル、アリルまたはアルキニル金属化合物、β-

ジケトン金属錯体、ケト酸エステル金属錯体、これらの置換体、誘導体等が好ましく用いられる。これらのうち、特にビス（シクロペニタジエニル）鉄、ニッケルまたはコバルト等のシクロペニタジエニル化合物、鉄カルボニル、ニッケルカルボニル、コバルトカルボニル、ビス（シクロペニタジエニルカルボニル）鉄などの鉄、ニッケルまたはコバルト等のカルボニル化合物、ジまたはトリアセチルアセトンの鉄、ニッケルまたはコバルト錯体等のヨージケトン金属錯体、ジまたはトリアセト酢酸エステルの鉄、ニッケルまたはコバルト錯体、もしくはこれらの誘導体等が好結果を与える。

前記有機金属化合物の供給方法としては、これらを直接加熱して気体状態で供給したり、または該有機金属化合物を炭化水素の液体中に溶解させ、それを加熱して供給したり、噴出させたりする等の方法が用いられる。

上記有機金属化合物の供給量（毎分当たりの供給重量%）は炭化水素との混合物に対して0.01

重量%以上、好ましくは0.05重量%以上特に0.2%以上2.0%以下である。有機金属化合物の量が少なすぎると、繊維状物ができにくく、粒状物が増加する傾向にある。

炭化水素および有機金属化合物の導入温度帯域は1500℃以下、好ましくは1300℃以下特に好ましくは100~500℃の位置が適当である。該導入位置の温度が100℃に達しないと、原料が気相状態を維持しにくく、また500℃を超えると炭化して粒状物の生成が多くなり、詰まりを起こして繊維の収率が低下する傾向にある。

また反応加熱温度帯域は600℃以上、好ましくは900℃以上、好ましくは800~1800℃、特に好ましくは800~1500℃である。反応部の温度が800℃未満では粒状物が生成し易くなる。

以下、本発明の炭素質繊維の製法を図面により詳細に説明する。

第1図は、本発明の炭素質繊維を製造するための実験装置である。この装置は、電気炉1内に挿

入された炉管2と、該炉管2の入口側に設けられたシール栓7を貫通して設けられた不活性ガス等の導管3および炭化水素の導管4と、該導管3および4を加熱または保温するためのヒーター6および6Aと、該炉管2の出口側に設けられたシール栓8に挿入されたガス排出管5とから主として構成される。

このような装置において、炉管2は縦型、横型あるいは適当な勾配で用いられ、その入口温度が100~500℃程度、および炉管2の中心温度が800~1800℃程度になるように電気炉2の温度が設定される。炉管2内を水素ガスまたは不活性ガス（例えば窒素ガス、アルゴンガス等）で置換した後、有機金属化合物が導管3から、水素ガスまたは不活性ガス、もしくはそれらの混合ガスとともに炉管2内の100~500℃の位置に導入される。さらに別の導管4から炭化水素が水素ガスまたは不活性ガス、もしくはそれらの混合ガスとともに炉管内の100~500℃の位置に導入される。この場合、炭化水素ガスを予めヒ

ーター6Aを用いて保温することが好ましい。炭化水素と有機金属化合物は最終的に前述のように800~1800℃の温度域で反応し、炭素繊維が気流中で生成するが、これらは下方に落下、堆積するので、炉の冷却後、炉外に取り出される。

本発明における繊維の直径および繊維の長さ／繊維径および捲縮の状態を調整するには、炭化水素と有機金属化合物の割合、これらを含む混合ガスの設定温度域、例えば800~1800℃における該ガスの滞留時間を変化させたり、炭化水素の濃度を変化させて行なうことができる。一般に有機金属化合物を導入し、加熱する帯域の温度分布や気流の乱れを作る程、捲縮数および捲縮度の高い繊維が得やすい。なお、炭化水素と有機金属化合物は、予め炉外で混合後、気相あるいは液相で供給してよい。

このようにして得られた炭素繊維は、前記所定の捲縮を有する、細長い繊維であり、その繊維の直径は0.05~4μ（好ましくは0.1~3μ）と極めて細く、また均一であり、その繊維の長さ／

特開昭61-225319 (4)

繊維径は100以上であった。

また上述の炭素繊維は、粉末X線回折法（炭素材料実験技術（1）、55頁、昭和53年6月1日、科学技術社発行）によって測定したC軸方向の結晶サイズ $L_c = 50\text{ \AA}$ 以下、かつ(002)平面間隔 $d_{002} = 3.45\text{ \AA}$ 以上であり、さらにこの繊維を黒鉛化するために2000℃以上で熱処理した場合に、C軸方向の結晶サイズ $L_c = 100\text{ \AA}$ 以上で、かつ(002)平面間隔が $d_{002} = 3.40\text{ \AA}$ 以下となるものであった。この熱処理した場合の結晶サイズ L_c および平面間隔 d_{002} の意味は、2000℃以上で熱処理した場合の黒鉛化性が高いことを意味し、熱処理することによって通常の炭素繊維から黒鉛繊維が容易に得られることを意味する。黒鉛化する場合の熱処理温度は、通常2000℃以上、好ましくは2500℃以上である。本発明の炭素質繊維は炭素繊維と黒鉛繊維の両方を総称するものとする。

(発明の効果)

本発明の炭素質繊維は、繊維径が極めて細く、

均一であること、十分な繊維長さ／繊維径を有すること、捲縮を有すること、絡合した集合体として得られることから各種の樹脂、ゴム等の有機材料、金属、セメント等の無機材料等の充填材、補強材等として好適に使用することができるのみならず、黒鉛化性のよいことを利用し、さらに熱処理を施して黒鉛繊維として各種の樹脂、ゴム等に混合することにより電磁波障害等の防止にも有効に利用することができる。特に本発明の炭素質繊維は、良好な捲縮を有するので、集合体または充填物として樹脂組成物としたときに繊維同士が絡合し、接觸割合が高くなるために電気伝導性が向上する。このため、静電気などによるノイズ発生の防止が望まれる材料、例えばコンピュータハウジング、OA機器の構造材等や、シールド特性、制電性を要する物品の構成素材として好適に使用することができる。

(実施例)

実施例1

鉄カルボニル10重量%を溶解させたベンゼン

を水蒸ガスに同伴させて、1.4 g/minの供給量で約1200℃に昇温された反応管内に供給し、炭素質繊維を得た。この炭素質繊維を走査型電子顕微鏡で観察し、その2000倍の写真から捲縮数および捲縮度を測定した。また該炭素質繊維を走査型および透過型の電子顕微鏡により観察したところ、炭素の層が長手軸に平行に年輪状に配列していることが分かった。

上述の炭素質繊維を2700℃で10分間熱処理して黒鉛化した後、エポキシ樹脂と混合し、長さ57mm、幅13mm、厚さ5mmの試験片に成型した。エポキシ樹脂の調整は、エポキシ樹脂A (AFR 337 (登録商標)、旭チバ株式会社製)とエポキシ樹脂B (EP 828 (登録商標)、シェル株式会社製)を2/1にブレンドし、これにアミン系硬化促進剤(コルドバアクセーラーターAPC-3 (登録商標)、セール・チルニ・リミテッド社製)をエポキシ樹脂に対して1.2部、フタル酸無水物をエポキシ樹脂に対して0.9mol%触媒として加え、室温で混合した後、80℃、

60分間保持し、攪拌しつつ炭素質繊維を混入して得た。次いでこの炭素質繊維樹脂組成物を型枠に入れて150℃、2時間硬化させることにより前述の試験片を製造した。この試験片の電気抵抗を測定した。これらの結果を第1表に示す。

実施例2、3および比較例1

炉温およびH₂ガス流量を第1表のように変化し、実施例1と同様に炭素質繊維を製造し、その混合樹脂の電気抵抗を測定した結果を第1表に示す。なお、比較例1は従来の炭素質繊維のデータである。

以下余白

第1表

	炉温 (°C)	H ₂ ガス 流量 (cc/min)	炭素質繊維		導電率 (Ω) (μm)	炭素質樹脂 混合樹脂 の組成 (wt%)
			径 (μm)	長さ/径 (μm)		
実施例 1	1300	500	0.3	300 ~1000	3 ~ 10 34	31/69 3.2
実施例 2	1200	800	2	300 ~ 500	3 ~ 5 25	30/70 7.1
実施例 3	1100	1500	1	200 ~ 400	2 ~ 3 11	29/71 9.8
比較例 1	—	—	10	~ 500	0 0	29/71 5.1 × 10 ¹

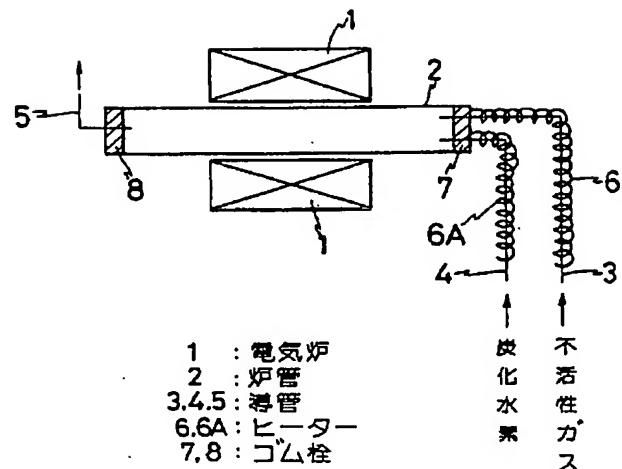
第1表により、本発明の炭素質繊維は良好な捲縮性を示し、また得られたエポキシ樹脂混合組成物は良好な電気伝導性を示すことが分かる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる炭素繊維の製造方の一例を示す説明図である。

1…電気炉、2…炉管、3…有機金属化合物を含むガス導入する管、4…炭化水素を含むガス導入する導管、5…排ガス導出する導管、6、6A…ヒーター、7、8…シール栓。

第一図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平成4.4.2発行

昭和60年特許願第 58810号(特開昭
61-225319号, 昭和61年10月7日
発行 公開特許公報 61-2254号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3(5)

Int. C.I.	識別 記号	厅内整理番号
D01F 9/12		9047-3B

平成4.4.2発行
手続補正

平成3年12月9日

特許庁長官 深沢 亘殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第58810号

2. 発明の名称

炭素質繊維

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏名 (003) 旭化成工業株式会社

代表者 弓倉 礼一

4. 代理人 〒103

住所 東京都中央区日本橋茅場町一丁目11番8号

(紅明ビルディング) 電話 03(3639)5592番

氏名 (7658) 弁理士 川北 武長

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄および發
明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のように改める。
- (2) 明細書第3頁11行目の「黒鉛化性の良い」を「黒鉛化率の高い」に改める。
- (3) 明細書第4頁2~6行目の「繊維の直径が...である炭素質繊維である」を「繊維の直径が0.05~4μm、好ましくは0.1~3μm、最も好ましくは0.2~2μm、繊維の長さ/繊維径が100以上、捲縮数が1以上、捲縮度が10~50%であり、X線回折法による炭素六方網平面(002)の面間隔(d002)が3.40Å未満、好ましくは3.35Å以下で、黒鉛の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成された炭素質繊維である。」に改める。
- (4) 明細書第4頁下から5行目の「0.5%」を「10%」に改める。
- (5) 明細書第4頁下から3行目の「得られにくくなる。」を「得られにくくなる。本発明の炭素六方網平面(002)の面間隔(d002)は、粉

末X線回折法(炭素材料実験技術(1)、55頁、昭和53年6月1日、科学技術社発行)に準拠して測定される。面間隔(d002)が3.40Å以上では充分な電気伝導性が得られない。」に改める。

(6) 明細書第4頁最終行目の「炭素の層」を「黒鉛の層」に改める。

(7) 明細書第5頁5~6行目の「典型的にはその両端が...の断面を有し、」を削除する。

(8) 明細書第5頁下から6行目~第6頁1行目の「さらに2000℃以上...等の弊害がない。」を削除する。

(9) 明細書第6頁5行目の「製造される。」を「製造された炭素質繊維を不活性雰囲気下で2000℃以上の熱処理を施すことによって製造される。」に改める。

(10) 明細書第6頁第12行目の「混合してもよい。」を「混合してもよい。キャリヤガス/炭化水素の割合は、例えばキャリヤガスとして水素を使用した場合、0.005L/g以上、好ましくは0.01L/g以上、さらに好ましくは0.1L/g

平成 4. 4. 2 発行

g 以上に設定される。本発明におけるキャリヤガスおよび原料ガスの流速としては 5.0 cm/min 以下、さらに好ましくは 1.0 cm/min 以下、特に 5 cm/min 以下に設定される。」に改める。

(11) 明細書第 8 頁 2 行目の「20% 以下である。」を「20% 以下であり、より好ましくは 0.2% 以上 1.0% 以下である。」に改める。

(12) 明細書第 10 頁下から 5 行目の「供給してよい。」を「供給してよい。上記方法で製造された炭素質繊維を不活性雰囲気下で 2000°C 以上の熱処理する。不活性雰囲気とは N₂、Ne、Ar、Kr、He 等またはこれらの混合ガスの如く、酸化性のガスが存在しない雰囲気のことである。熱処理温度は 2000°C 以上、好ましくは 2400°C 以上である。2000°C 未満では充分に黒鉛化率が高まらず、電気伝導性が充分な繊維が得られにくい。熱処理時間は熱処理温度に依存するが、d_{0.05} が 3.40 μ 未満となるのに充分なだけの時間が必要である。熱処理条件を例示すれば、例えば 2700°C、10 分が挙げられる。熱処理

方法は特に限定されないが、例えば、多孔質黒鉛チューブに炭素質繊維を充填した後、脱ガス、Ar 置換し、Ar 雰囲気に保持された黒鉛炉内にブッシャーで搬送するバッチ式、ホッパー内に炭素質繊維を充填した後、脱ガス、Ar 置換し、Ar 雰囲気に保持された黒鉛炉内にスクリューで搬送する半連続式等が挙げられる。」に改める。

(13) 明細書第 11 頁 10 ~ 18 行目の「この熱処理した・・・総称するものとする。」を削除する。

(14) 明細書第 12 頁 2 行目の「絡合した」を「黒鉛結晶が発達しており、黒鉛化率が高いこと、絡合した」に改める。

(15) 明細書第 12 頁 6 ~ 8 行目の「黒鉛化性の・・・混合することにより」を削除する。

(16) 明細書第 12 頁最終行目の「10 重量%」を「5 重量%」に改める。

(17) 明細書第 13 頁 2 行目の「昇温された」を「昇温された直徑 16.0 mm の」に改める。

(18) 明細書第 13 頁 3 ~ 8 行目の「この炭素

質繊維を・・・していることが分かった。」を削除する。

(19) 明細書第 13 頁 9 ~ 10 行目の「2700°C で 10 分間熱処理して黒鉛化した後、」を「2700°C で 30 分間アルゴンガス雰囲気下で熱処理し、黒鉛化した。得られた炭素質繊維の X 線回折測定および走査型電子顕微鏡観察より d_{0.05}、繊維径、繊維長、捲縮数、捲縮度を測定した。結果を第 1 表に示す。また該繊維を走査型および透過型の電子顕微鏡により観察したところ、黒鉛の層が長手軸に平行に年輪状に配列していることが分かった。

上述の炭素質繊維を」に改める。

(20) 明細書第 14 頁 6 ~ 11 行目の「実施例 2、3 ... データである。」を次のように改める。

「実施例 2、3

炉温および H₂ ガス流量を第 1 表のように改めた以外は実施例 1 と同様にして炭素質繊維および炭素質繊維樹脂組成物を製造し、これらの特性を

実施例 1 と同様にして測定した。その結果を第 1 表に示す。

比較例 1 ~ 3

炉温および H₂ ガス流量を第 1 表のように改め、2700°C の熱処理を行わなかった以外は実施例 1 と同様にして炭素質繊維および炭素質繊維樹脂組成物を製造し、これらの特性を実施例 1 と同様にして測定した。その結果を第 1 表に示す。」

(21) 明細書第 15 頁の第 1 表を以下に改める。

第 1 表

	炉温 (°C)	H ₂ ガス 流量 (cc/min)	炭素質繊維		d _{0.05} (Å)	捲縮数 (個)	捲縮度 (%)	炭素質繊維混合樹脂		
			径 (μm)	長さ /径				繊維含有量 (wt%)	電気抵抗 (Ωcm)	
実施例	1	1300	500	0.3	300 ~ 1000	3.36	3 ~ 10	34	30	3.2 × 10 ⁻³
	2	1200	800	2	300 ~ 500	3.36	3 ~ 5	25	30	4.6 × 10 ⁻³
	3	1100	1500	1	200 ~ 400	3.36	2 ~ 3	11	30	5.4 × 10 ⁻³
比較例	1	1200	800	2	300 ~ 500	3.54	3 ~ 5	25	30	7.1 × 10 ⁻³
	2	1100	1500	1	200 ~ 400	3.56	2 ~ 3	11	30	9.8 × 10 ⁻³
	3	-	-	10	~500	3.7	0	0	30	5.1 × 10 ¹

以上

平成 4. 4. 2 発行

特許請求の範囲

(1) 繊維の直径が $0.05\sim4\mu m$ 、繊維の長さ／繊維径が100以上、捲縮数が1以上、捲縮度が $10\sim50\%$ 、X線回折法による炭素六方網平面(002)の面間隔(d_{002})が 3.40 \AA 未満、黒鉛の層が長手軸に平行に年輪状に配列して形成されたことを特徴とする炭素質繊維。